

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

OHTANI, Tamotsu
Bridgestone Toranomon Bldg. 6F.
25-2, Toranomon 3-chome
Minato-ku, Tokyo 105-0001
Japan

Date of mailing (day/month/year) 26 March 2003 (26.03.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference FI-4702	
International application No. PCT/JP03/00760	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
International filing date (day/month/year) 28 January 2003 (28.01.03)	Priority date (day/month/year) 30 January 2002 (30.01.02)
Applicant IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
30 Janu 2002 (30.01.02)	2002-021023	JP	21 Marc 2003 (21.03.03)
30 Janu 2002 (30.01.02)	2002-021024	JP	21 Marc 2003 (21.03.03)
03 Dece 2002 (03.12.02)	2002-350850	JP	21 Marc 2003 (21.03.03)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.70.10

Authorized officer



Denis RAMEN (Fax 338 7010)

Telephone No. (41-22) 338 9304

Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2004

Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2004
PCT/JP 03/00760 #2

10/14487

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.01.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 1月30日

出願番号
Application Number:

特願2002-021023

[ST.10/C]:

[JP2002-021023]

出願人
Applicant(s):

出光石油化学株式会社

REC'D 21 MAR 2003	
WIPO	PCT

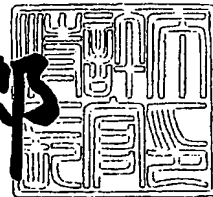
CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 3月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3012643

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 IP58601
【提出日】 平成14年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08K 7/06
【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物および成形品
【請求項の数】 9
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸1番地1
 【氏名】 野寺 明夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000183657
 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物および成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 熱可塑性樹脂 80～99.95 質量%および (B) カーボンナノチューブ 0.05～20 質量%からなる、(A) 成分および (B) 成分の合計量 100 質量部に対して、(C) 難燃剤 0.05～30 質量部およびポリフルオロオレフィン樹脂 0～2 質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 熱可塑性樹脂が、2 種類以上の熱可塑性樹脂から構成されるポリマーアロイである請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 ポリマーアロイが、ポリカーボネート樹脂およびスチレン系樹脂からなる請求項 3 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 カーボンナノチューブの、非晶カーボン粒子の含有量が 20 質量%以下で、直径が 0.5～120 nm、長さが 500 nm 以上である請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 カーボンナノチューブの先端が開口していることを特徴とする請求項 1 または請求項 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 難燃剤が、塩素原子および臭素原子を含まないことを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 8】 難燃剤が、リン系難燃剤および／またはシリコン系難燃剤である請求項 1 または請求項 7 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1～請求項 8 のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な樹脂組成物に関し、更に詳しくは、熱可塑性樹脂、カーボンナノチューブおよび難燃剤等からなる難燃性、衝撃性、導電性および成形外観等

に優れた樹脂組成物に関するものである。また、該樹脂組成物の成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、エレクトロニクス技術の発展により、情報処理装置および電子事務機器が急速に普及しつつある。電子機器の普及に伴い、電子部品から発生するノイズが周辺機器に影響を与える電磁波障害、静電気による誤作動等のトラブルが増加し、大きな問題となりつつある。これらの問題の解決のため、導電性や制電性に優れた材料が要求されている。

従来より、導電性の低い高分子材料に導電性フィラー等を配合した導電性高分子材料が広く利用されている。導電性フィラーとしては、金属繊維、金属粉末、カーボンブラックおよび炭素繊維等が一般に用いられているが、金属繊維および金属粉末を導電性フィラーとして用いると、優れた導電性付与効果はあるが、耐蝕性に劣り、機械的強度が得難い欠点がある。

カーボンブラックを導電性フィラーとして用いる場合、少量の添加で高い導電性が得られるケッチェンブラック、バルカンXC72およびアセチレンブラック等の導電性カーボンブラックが用いられているが、これらは、樹脂への分散性が不良である。

カーボンブラックの分散性が樹脂組成物の導電性に影響するため、安定した導電性を得るには独特の配合並びに混合技術が必要とされる。

また、炭素繊維を導電性フィラーとして使用する場合、一般の補強用炭素繊維により、所望の強度、弾性率を得ることができるが、導電性を付与するには高充填を必要とし、樹脂本来の物性が低下する。さらに、複雑な形状の成形品を得ようとする場合、導電性フィラーの片寄りが生じるため、導電性にバラツキが発生し、満足できない。

炭素繊維では、繊維径の細い方が同量の繊維を添加した場合、樹脂と繊維間の接触面積が大きくなるため導電性付与に優れることが期待される。

特表昭62-500943号公報には、優れた導電性を有する極細炭素フィブリルが開示されている。しかし、樹脂と混合した場合、樹脂への分散性に劣り、

成形品表面外観が損なわれ、満足できるものではない。

また、樹脂を着色する場合、公知の顔料用カーボンブラックを着色剤として用いる場合、黒色を発現させるには多量に用いる必要があり、樹脂への分散性および成形品の表面外観の点で問題がある。

特開平 3 - 7 4 4 6 5 号公報にも、極細炭素フィブリルを添加する方法が開示されているが、極細炭素フィブリルが及ぼす難燃性については記載がなく、さらに難燃剤との併用効果については全く記載されていない。また、開示された方法では難燃性が低く、高い難燃性を必要とする製品には使用することができない。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、成形品の外観が良好で、機械的強度が向上した導電性のある難燃性熱可塑性樹脂組成物および該組成物の成形品を提供することを課題とするものである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題について鋭意検討を行った結果、熱可塑性樹脂に、カーボンナノチューブ、難燃剤および必要に応じ、ポリフルオロオレフィン樹脂を配合することにより、難燃性を付与した高衝撃導電性材料が得られることを見出した。

さらに、検討を進め、ポリカーボネート系材料については、カーボンナノチューブと難燃剤の相乗効果により高い難燃性が発現することを見出した。

また、成形性や機械的強度を保持し、カーボンナノチューブの構造や純度を選択することにより、従来技術に比較して、少ない添加量で導電性を付与することが可能となり、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A) 熱可塑性樹脂 8 0 ~ 9 9 . 9 5 質量% および (B) カーボンナノチューブ 0 . 0 5 ~ 2 0 質量% からなる、(A) 成分および (B) 成分の合計量 1 0 0 質量部に対して、(C) 難燃剤 0 . 0 5 ~ 3 0 質量部 およびポリフルオロオレフィン樹脂 0 ~ 2 質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の(A)熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、スチレン系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、酢酸セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂(PET、PBT等)、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリケトン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ケイ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンズイミダゾール樹脂およびポリアミドエラストマー等が挙げられる。

【0006】

ポリカーボネート樹脂としては、特に制限はなく種々のものが挙げられる。通常、2価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。

すなわち、2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法または溶融法、すなわち、2価フェノールとホスゲンの反応、2価フェノールとジフェニルカーボネート等とのエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

【0007】

2価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン等、またはこれらのハロゲン置換体等が挙げられる。

【0008】

特に、好ましい2価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。

また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホーメート等であり、具体的にはホスゲン、2価フェノールのジハロホーメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等である。その他、2価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの2価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0009】

なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログルシン、トリメリット酸、イサチンビス(オークレゾール)等がある。また、分子量の調節のためには、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノール等が用いられる。

【0010】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、ポリカーボネート部とポリオルガノシロキサン部を有する共重合体、またはこの共重合体を含有するポリカーボネート樹脂であってもよい。

また、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体等のエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂であってもよい。また、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

本発明において用いられるポリカーボネート樹脂は、機械的強度および成形性の点から、その粘度平均分子量は、10,000~100,000のものが好ましく、特に14,000~40,000のものが好適である。

【0011】

スチレン系樹脂としては、スチレン、 α -メチルスチレン等のモノビニル系芳香族単量体20~100重量%、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシア

ン化ビニル系単量体0～60重量%、およびこれらと共重合可能なマレイミド、
(メタ)アクリル酸メチル等の他のビニル系単量体0～50重量%からなる単量
体または単量体混合物を重合して得られる重合体が挙げられる。

これらの重合体としては、ポリスチレン(GPPS)、アクリロニトリルース
チレン共重合体(AS樹脂)等がある。

【0012】

また、スチレン系樹脂としては、ゴム変性スチレン系樹脂が好ましく利用でき
る。このゴム変性スチレン系樹脂としては、好ましくは、少なくともスチレン系
単量体がゴムにグラフト重合した耐衝撃性スチレン系樹脂である。

ゴム変性スチレン系樹脂としては、例えば、ポリブタジエン等のゴムにスチレ
ンが重合した耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ポリブタジエンにアクリロニ
トリルとスチレンとが重合したABS樹脂、ポリブタジエンにメタクリル酸メチ
ルとスチレンが重合したMBS樹脂等があり、ゴム変性スチレン系樹脂は、二種
以上を併用することができるとともに、前記のゴム未変性であるスチレン系樹脂
との混合物としても使用できる。

【0013】

上記ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、アクリレートおよび/またはメ
タクリレートを含有するゴム質重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンゴム(
SBS)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、ブタジエン・アクリルゴム、
イソプレン・ゴム、イソプレン・スチレンゴム、イソプレン・アクリルゴム、エ
チレン・プロピレンゴム等を挙げることができる。

このうち、特に好ましいものはポリブタジエンである。ここで用いるポリブタ
ジエンは、低シスポリブタジエン(例えば、1,2-ビニル結合を1～30モル
%、1,4-シス結合を30～42モル%含有するもの)、高シスポリブタジエ
ン(例えば、1,2-ビニル結合を20モル%以下、1,4-シス結合を78モ
ル%以上含有するもの)のいずれを用いてもよく、また、これらの混合物であつ
てもよい。

【0014】

好ましい熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、耐衝撃性ポリスチレ

ン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、メタクリル酸メチルスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリルエチレン／プロピレンスチレン樹脂、アクリロニトリル-n-ブチルアクリレートスチレン樹脂、メタクリル酸メチルブタジエンスチレン樹脂およびシンジオタクチックポリスチレン樹脂等が挙げられる。

【0015】

さらに、2種類以上の熱可塑性樹脂から構成されるポリマーアロイを用いても良い。

特に、ポリカーボネート樹脂／アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂／耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂／ポリエステル、ポリフェニレンオキサイド樹脂／耐衝撃性ポリスチレン樹脂等のポリマーアロイが好ましい。

ポリマーアロイを用いる場合、衝撃強度向上のため、エラストマーを添加しても良い。

【0016】

エラストマーとしては、スチレン-（1-ブテン）-スチレントリブロック共重合体（SBS）およびスチレン-（エチレン／1-ブテン）-スチレントリブロック共重合体（SEBS）等のスチレン系やオレフィン系エラストマー、さらには、MBSおよびメタクリル酸メチルアクリロニトリルスチレン樹脂MA Sのようなコアシェル型エラストマーが好ましい。

【0017】

熱可塑性樹脂の配合量は、80～99.95質量%であり、好ましくは85～99.7質量%である。

配合量を80質量%以上により、成形品外観が良好で機械的強度を保持した高い導電性を持つ特性が得られる。

しかし、配合量が99.95質量%以上では十分な導電性が得られない。

【0018】

また、本発明の熱可塑性樹脂組成物の（B）カーボンナノチューブは、炭素からなる、外径が0.5～120nmで、長さが500nm以上の円筒状の中空繊維

維状物質であり、好ましくは、外径が1～100nm、長さが800～15,000nmである。

カーボンナノチューブの外径が0.5nm以下では、分散が困難であり、導電性が低下する。また、外径が120nm以上であると、成形品の外観が不良で、導電性も低下する。

カーボンナノチューブの長さが800nm以下であると、導電性が不十分である。また、長さが15,000nm以上であると、成形品の外観が不良で、分散が困難となる。

熱可塑性樹脂組成物の導電性および難燃性の観点より、カーボンナノチューブに不純物として含まれる非晶カーボン粒子は、20質量%以下が好ましい。

非晶カーボン粒子を20質量%以下にすることにより、導電性能が向上するとともに、成形時の劣化防止に効果がある。

【0019】

カーボンナノチューブの配合量は、0.05～20質量%であり、好ましい配合量は、0.3～15質量%である。

配合量を、0.05質量%以上にすることにより、熱可塑性樹脂組成物の導電性および難燃性が向上し、20質量%以下とすることにより、配合量に応じて性能が向上し、衝撃強度や成形性が上昇する。

【0020】

本発明のカーボンナノチューブとしては、公知の種々のカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルを用いることができる。

カーボンナノチューブは、ゼオライトの細孔に鉄やコバルト系触媒を導入した触媒化学気相成長法（CCVD法）、気相成長法（CVD法）、レーザーアブレーション法、炭素棒・炭素繊維等を用いたアーク放電法等によって製造することができる。

カーボンナノチューブの末端形状は、必ずしも円筒状である必要はなく、例えば、円錐状等変形していても差し支えない。

また、カーボンナノチューブの末端が閉じた構造でも、開いた構造のどちらでも用いることができるが、好ましくは末端が開いた構造のものが良い。

カーボンナノチューブの末端が閉じた構造のものは、硝酸等化学処理をすることにより開口することができる。

さらに、カーボンナノチューブの構造は、多層でも単層でも良い。

【 0 0 2 1 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の（C）難燃剤は、特に制限はなく、有機リン系化合物、ハロゲン非含有リン系化合物、シリコーン系化合物、ハロゲン系化合物、有機アルカリ金属塩、有機アルカリ土類金属塩、窒素系化合物、金属水酸化物、赤リン、酸化アンチモン、膨張性黒鉛等公知のものを、目的に応じて用いることができる。

ハロゲン系化合物としては、テトラブロモビスフェノールA、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化ポリカーボネート（共）重合体やこれらのオリゴマー、デカブロモジフェニルエーテル、（テトラブロモビスフェノール）エポキシオリゴマー、ハロゲン化ポリスチレン、ハロゲン化ポリオレフィン等が挙げられる。

また、窒素系化合物としては、メラミン、アルキル基または芳香族基置換メラミン等、金属水酸化物としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

しかしながら、ハロゲン系難燃剤は比較的難燃化効率はやいが、成形時の有害ガスの発生、金型腐食の恐れや成形品の焼却時に有害物質を排出する恐れがあり、環境汚染、安全性の観点からハロゲンを含まない難燃剤が好ましい。

【 0 0 2 2 】

ハロゲンを含まない難燃剤としては、ハロゲン非含有有機リン系難燃剤がある。有機リン系難燃剤としては、リン原子を有し、ハロゲンを含まない有機化合物であれば特に制限なく用いることができる。中でも、リン原子に直接結合するエステル性酸素原子を1つ以上有するリン酸エステル化合物が好ましく用いられる。

有機リン系化合物以外のハロゲン非含有難燃剤としては、赤リンやシリコーン油、シリコーン樹脂などのシリコーン系難燃剤などがある。

シリコーン系難燃剤としては、アルコキシ基、エポキシ基などの反応性基を含

有する特定構造のシリコン系化合物や繰り返し単位中の酸素量が異なる特定分子量のシリコン樹脂等がある（特開平 6 - 3 0 6 2 6 5 号公報、特開平 6 - 3 3 6 5 4 7 号公報、特開平 8 - 1 7 6 4 2 5 号公報および特開平 1 0 - 1 3 9 9 6 4 号公報等を参照）。

【 0 0 2 3 】

これらの非ハロゲン系難燃剤として、シリコン化合物やリン酸エステル化合物、赤リン（有機化合物、無機化合物等による各種表面処理赤リン）が好ましく用いられる。ここでシリコン化合物としては、種々の化合物があるが中でも、官能基含有シリコン化合物、例えば、官能基を有する（ポリ）オルガノシロキサン類であり、その骨格としては、式 $R^1_a R^2_b Si O_{(4-a-b)/2}$ [R^1 は官能基含有基、 R^2 は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$] で表される基本構造を有する重合体、共重合体である。また、官能基としては、アルコキシ基、アリールオキシ、ポリオキシアルキレン基、水素基、水酸基、カルボキシル基、シアノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基等を含有するものである。

【 0 0 2 4 】

これら官能基としては、複数の官能基を有するシリコン化合物、異なる官能基を有するシリコン化合物を併用することもできる。この官能基を有するシリコン化合物は、その官能基 (R^1) / 炭化水素基 (R^2) が、通常 0.1 ~ 3、好ましくは 0.3 ~ 2 程度のものである。これらシリコン化合物は液状物、パウダー等であるが、熔融混練において分散性の良好なものが好ましい。例えば、室温での粘度が 10 ~ 500, 000 c s t（センチストークス）程度の液状のものが挙げられる。

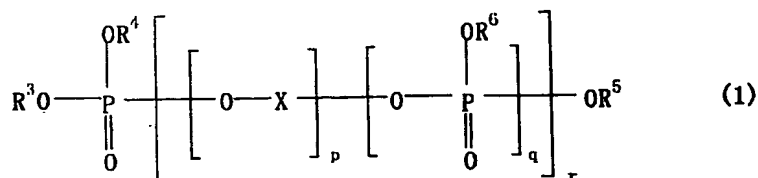
シリコン化合物が官能基を有する場合には、シリコン化合物が液状であっても、組成物に均一に分散するとともに、成形時や成形品の表面にブリードすることが少ない特徴がある。

【 0 0 2 5 】

また、リン酸エステル化合物としては、特に制限はなく、ハロゲンを含まないものが好ましく、例えば、次式 (1)

【0026】

【化1】



【0027】

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立して、水素原子または有機基を表し、 X は2価以上の有機基を表し、 p は0または1であり、 q は1以上の整数であり、 r は0以上の整数を表す。)

で表わされるリン酸エステル化合物である。

式(1)において、有機基とは、置換されていても、いなくてもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基等である。また置換されている場合の置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基等がある。

さらに、これらの置換基を組み合わせた基であるアリールアルコキシアルキル基等、またはこれらの置換基を酸素原子、窒素原子、イオウ原子等により結合して組合せたアリールスルホニルアリール基等を置換基としたものなどがある。

【0028】

また、式(1)において、2価以上の有機基 X としては、上記した有機基から、炭素原子に結合している水素原子の1個以上を除いてできる2価以上の基を意味する。

例えば、アルキレン基、(置換)フェニレン基、多核フェノール類であるビスフェノール類から誘導されるものである。

好ましいものとしては、ビスフェノールA、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシナフタレン等がある。

【0029】

リン酸エステル化合物は、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマーまたはこれらの混合物であってもよい。

具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジイソプロピルフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート、ヒドロキノンビスホスフェート、レゾルシンビスホスフェート、レゾルシノール-ジフェニルホスフェート、トリオキシベンゼントリホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、またはこれらの置換体、縮合物等が挙げられる。

【0030】

ここで、市販のハロゲン非含有リン酸エステル化合物としては、例えば、大八化学工業株式会社製の、TPP〔トリフェニルホスフェート〕、TXP〔トリキシレニルホスフェート〕、CR-733S〔レゾルシノールビス(ジフェニルホスフェート)〕、CR-741〔ビスフェノールAビスジフェニルホスフェート〕、PX200〔1, 3-フェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステル〕、PX201〔1, 4-フェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステル〕、PX202〔4, 4'-ビフェニレン-テトラキス(2, 6-ジメチルフェニル)リン酸エステル〕等を挙げることができる。

【0031】

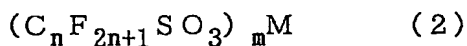
有機アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩としては、各種のものがあるが、少なくとも一つの炭素原子を有する有機酸又は有機酸エステルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩である。

ここで、有機酸又は有機酸エステルは、有機スルホン酸、有機カルボン酸等である。

一方、アルカリ金属は、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウム等、また、アルカリ土類金属は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等である。中でも、ナトリウム、カリウム、セシウムの塩が好ましく用いられる。また、その有機酸の塩は、フッ素、塩素、臭素のようなハロゲンが置換されていてよい。

【0032】

上記各種の有機アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の中で、有機スルホン酸の場合、例えば、次式(2)



(式中、 n は1～10の整数を示し、 M はリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属、又はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属を示し、 m は M の原子価を示す。)

で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好ましく用いられる。

これらの化合物としては、例えば、特公昭47-40445号公報に記載されているものがこれに該当する。

【0033】

式(2)において、パーフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸等を挙げることができる。

特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。

その他、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸；2, 4, 5-トリクロロベンゼンスルホン酸；ジフェニルスルホン-3-スルホン酸；ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸；ナフタレントリスルホン酸等の有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等を挙げることができる。

また、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSS-Na)等も用いることができる。

【 0 0 3 4 】

また、有機カルボン酸としては、例えば、パーフルオロギ酸、パーフルオロメタンカルボン酸、パーフルオロエタンカルボン酸、パーフルオロプロパンカルボン酸、パーフルオロブタンカルボン酸、パーフルオロメチルブタンカルボン酸、パーフルオロヘキサンカルボン酸、パーフルオロヘプタンカルボン酸、パーフルオロオクタンカルボン酸等を挙げることができ、これら有機カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が用いられる。アルカリ金属やアルカリ土類金属は前記と同じである。

【 0 0 3 5 】

難燃剤の配合量は、(A)熱可塑性樹脂および(B)カーボンナノチューブの合計量100質量部に対して、0.05～30質量部であり、好ましくは0.1～15質量部である。

配合量が0.05質量部以下では、目標とする難燃性(V-0)が得られない。

また、配合量が30質量部以上では、衝撃強度等の物性が低下する。

【 0 0 3 6 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の(D)ポリフルオロオレフィン樹脂は、難燃性試験等における燃焼時の熔融滴下防止を目的に使用される。

ここで、ポリフルオロオレフィン樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、例えば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。

好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)であり、その平均分子量は、500,000以上であることが好ましく、特に好ましくは500,000～10,000,000である。本発明で用いることができるポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られている全ての種類のものを用いることができる。

【 0 0 3 7 】

なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを用いると、さらに高い熔融滴下防止性を付与することができる。

フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えば、テフロン6-J（三井・デュボンフロロケミカル社製）、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201（ダイキン工業社製）、CD076（旭硝子フロロポリマーズ社製）等を挙げることができる。

【0038】

また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えば、アルゴフロンF5（モンテフルオス社製）、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100（ダイキン工業社製）等を挙げることができる。

これらのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、6.9～689.5kPaの圧力下、温度0～200℃、好ましくは20～100℃で重合させることによって得られる。

【0039】

ポリフルオロオレフィン樹脂の配合量は、（A）熱可塑性樹脂および（B）カーボンナノチューブの合計量100質量部に対して、0～2質量部であり、好ましくは0.05～1質量部である。

配合量を0.05質量部以上とすることにより、目的とする難燃性における熔融滴下防止性が十分となる。

また、配合量を2質量部以下とすることにより、配合量に見合った効果が得られ、耐衝撃性および成形品外観に好影響を与える。

従って、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度及び肉厚等により、使用量等を考慮して適宜決定することができる。

【0040】

【実施例】

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1～5 および比較例 1～5

表 1 および表 2 に示す割合で各成分を配合〔(A) 成分と (B) 成分は質量%、(C) 成分および (D) 成分は、(A) 成分と (B) 成分からなる樹脂 100 質量部に対する質量部で示す。〕し、ペント式二軸押出成形機（機種名：TEM 35、東芝機械社製）に供給し、280℃で熔融混練し、ペレット化した。

なお、全ての実施例および比較例において、安定剤としてリン系酸化防止剤 PEP 36 を 0.1 質量部配合した。

得られたペレットを、120℃で10時間乾燥した後、成形温度280℃、（金型温度80℃）で射出成形して試験片を得た。

得られた試験片を用いて性能を下記各種試験によって評価し、その結果を表 1 および表 2 に示した。

【0041】

用いた配合成分および性能評価方法を次に示す。

〔配合成分〕

(A) ポリカーボネート樹脂 PC:FN1900A（出光石油化学社製）、粘度平均分子量=19,500、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂 ABS:AT-05（A&L社製）

(B) カーボンナノチューブ 2:マルチウォール、直径10～30nm、長さ1,000～10,000nm、両端開口、非晶カーボン粒子量15質量%（サンナノテック社製）、カーボンナノチューブ 2:マルチウォール、直径50～100nm、長さ1,000～10,000nm、両端開口、非晶カーボン粒子量15質量%（サンナノテック社製）

(C) リン酸エステル:ビスフェノールAビスジフェニルホスフェート（CR741、大八化学社製）、金属塩:ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PSS-Na、ライオン社製）、シリコーン:ビニル基メトキシ基含有メチルフェニルシリコーン、KR219（信越化学工業社製）、粘度=18cst、TBAオリゴ

マー（テトラブロモビスフェノールAオリゴマー）：FG7500（帝人化成株式会社製）、

(D) PTFE：CD076（旭硝子フロロポリマーズ社製）

【0042】

〔性能評価方法〕

(1) IZOD（アイソット衝撃強度）：ATM D256に準拠、23℃（肉厚1／8インチ）、単位： kJ/m^2 、(2) 曲げ弾性率：ASTM D-790に準拠（試験条件等：23℃、4mm）、単位：MPa (3) 体積固有抵抗値：JISK6911に準拠（試験平板：80×80×3mm）、(4) 難燃性UL94 燃焼試験に準拠（試験片厚み：1.5mm）

【0043】

表1および表2より下記のことことが判明した。

(B) カーボンナノチューブの配合量により導電性が上昇する。また、(B成分の直径が大きくなると弾性率が向上する。

(B) 成分または(C) 難燃剤のみでは、難燃性が低く、(B) 成分と(C) 成分の組合せにより高い難燃性が得られる。

【0044】

【表 1】

表 1

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
配合割合	(A)	PC	97	97	99.5	70	50
		ABS	—	—	—	20	40
	(B)	カーボンナノチューブ ¹	3	—	0.5	—	10
		カーボンナノチューブ ²	—	3	—	10	—
	(C)	リン酸エステル	—	—	—	10	—
		金属塩	—	—	0.1	—	—
		シリコン	1	1	—	—	—
		TBAオリゴマー	—	—	—	—	10
	(D)	PTFE	—	—	—	0.1	0.3
	評価	IZOD衝撃強度 KJ/m ²		75	75	85	55
曲げ弾性率 MPa		2400	2800	2100	3700	3200	
体積固有抵抗値		1×10E2	3×10E3	2×10E11	1.2	4×10E2	
難燃性 1.5mm		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	

【 0 0 4 5】

【表 2】

表 2

			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配 合 割 合	(A)	PC	97	100	99.5	99.5	70
		ABS	—	—	—	—	20
	(B)	カーボンナチューフ ¹	3	—	0.5	—	—
		カーボンナチューフ ²	—	—	—	—	10
	(C)	リン酸エステル	—	—	—	—	—
		金属塩	—	—	—	0.1	—
		シリコン	—	1	—	—	—
		フ ¹ ロム	—	—	—	—	—
	(D)	PTFE	—	—	—	—	0.1
	評 価	IZOD衝撃強度 KJ/m ²	75	80	85	85	55
		曲げ弾性率 MPa	2400	2100	2100	2100	3300
		体積固有抵抗値	2×10E3	>10E16	2×10E13	>10E16	0.5
		難燃性 1.5mm	V-2	V-2	V-2	V-2	NG

【 0 0 4 6 】

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、難燃性、衝撃性、導電性および成形外観等に優れている。

従って、OA機器、情報機器、家庭電化機器等の電気・電子機器のハウジング又は部品、さらには自動車部品等その応用分野の拡大が期待される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形品の外観が良好で、機械的強度が向上した難燃性の高い導電性熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂 20～99.95質量%および(B) カーボンナノチューブ 0.05～2.0質量%からなり、(A) および(B) の合計量 100質量部に対して、(C) 難燃剤 0.05～30質量部およびポリフルオロオレフィン樹脂 0～2質量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物である。

【選択図】 なし

特 2002-021023

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日	2000年 6月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名	出光石油化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.